

Пленки и покрытия

- Процессы получения пленок
- Гетероструктуры с участием пьезоэлектриков, сверхпроводящих купратов и манганитов с гигантским магнитным сопротивлением
- Многослойные покрытия со специальными функциями.

(часть материала предоставлена группой Проф. А.Р.Кауля)

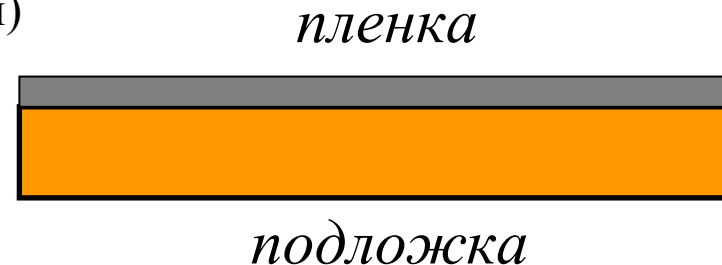
Мотивация

- миниатюризация, микроэлектроника
- гетероструктуры, туннелирование, новые свойства
- упорядоченные нано/микроструктуры
- эпитаксиальная стабилизация, изменение свойств фаз за счет эффектов взаимодействия с подложкой
- искусственные дефекты

Пленка как композит

Взаимодействия:

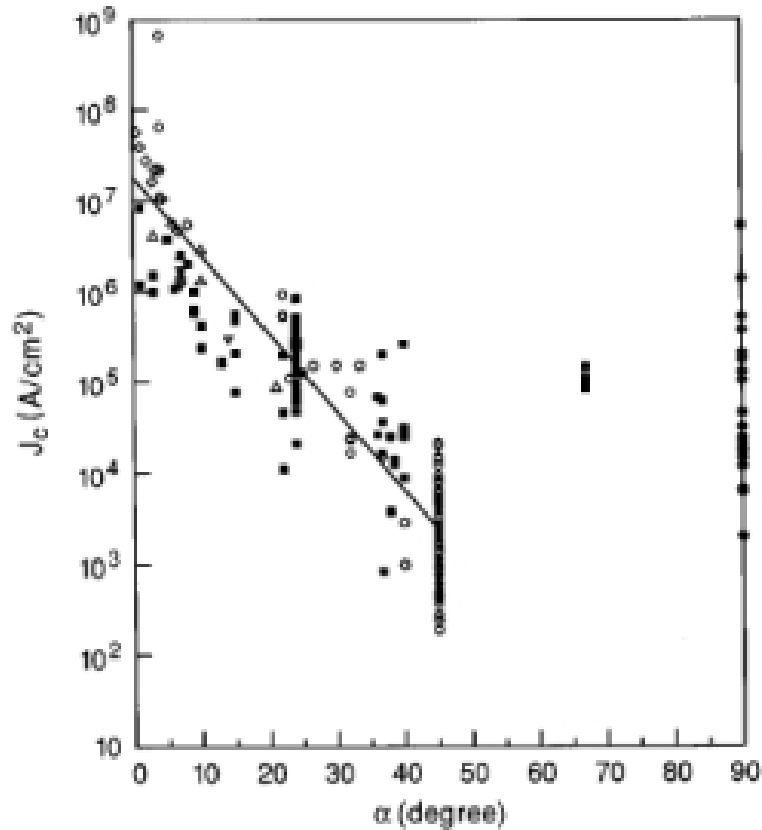
- химическое и диффузионное (обмен веществом)
- механическое (адгезия, изменение поверхностной энергии, межфазная граница)
- физическое («эффекты близости», фазовые переходы, КТР, анизотропное изменение объема элементарной ячейки)



Бикристалл ВТСП

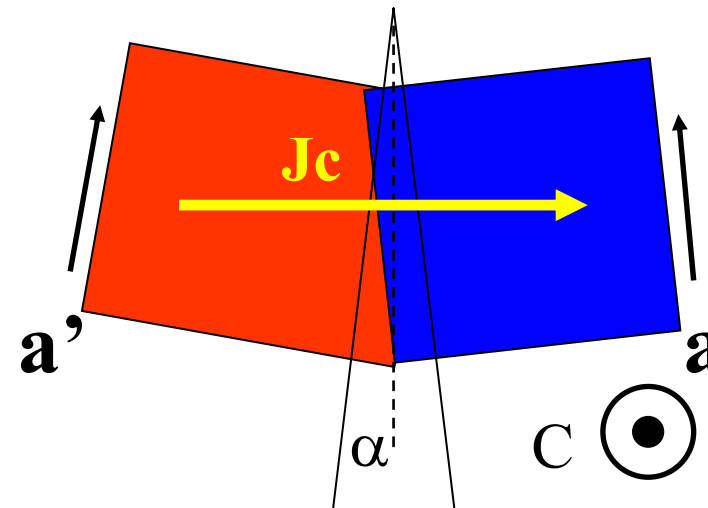
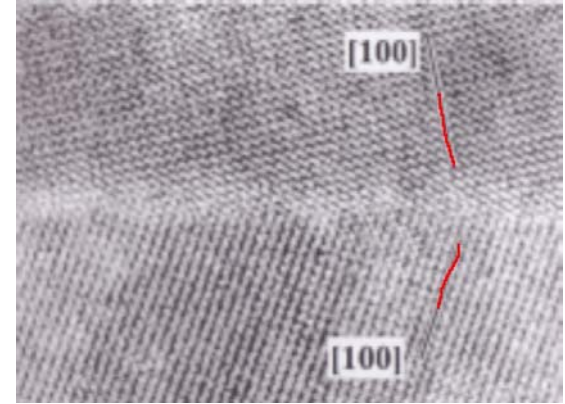
«Двойная» философия:

- Двуосное текстурирование («сильные связи») для повышения $J_c(B)$

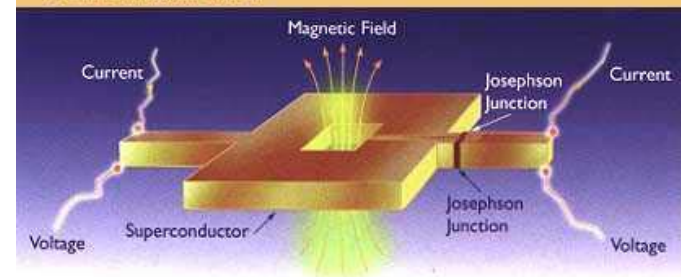


- Туннелирование (зависимость $J_c(B)$ для слабых связей) – SQUID

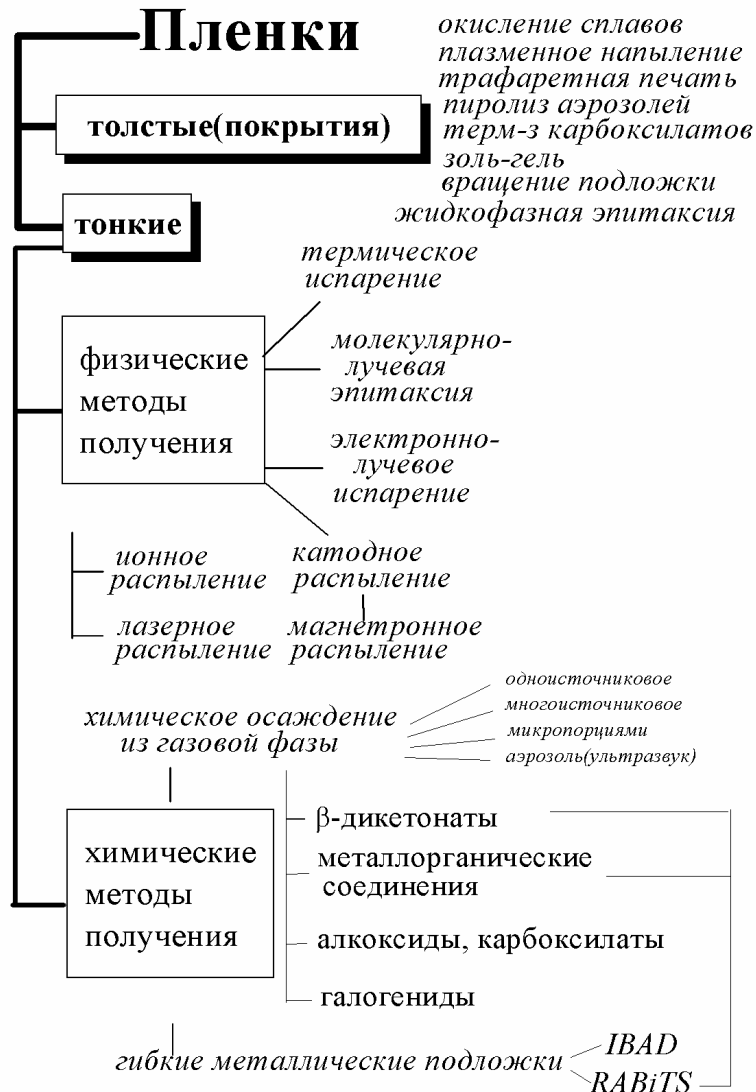
Лекция 6. Пленки



A SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) is the most sensitive type of detector known to science. Consisting of a superconducting loop with two Josephson junctions, SQUIDs are used to measure magnetic fields.



Методы получения пленок



Классические методы:

- трафаретная печать
- пиролиз аэрозолей
- жидкофазная эпитаксия
- термическое испарение
- химическое осаждение из газовой фазы

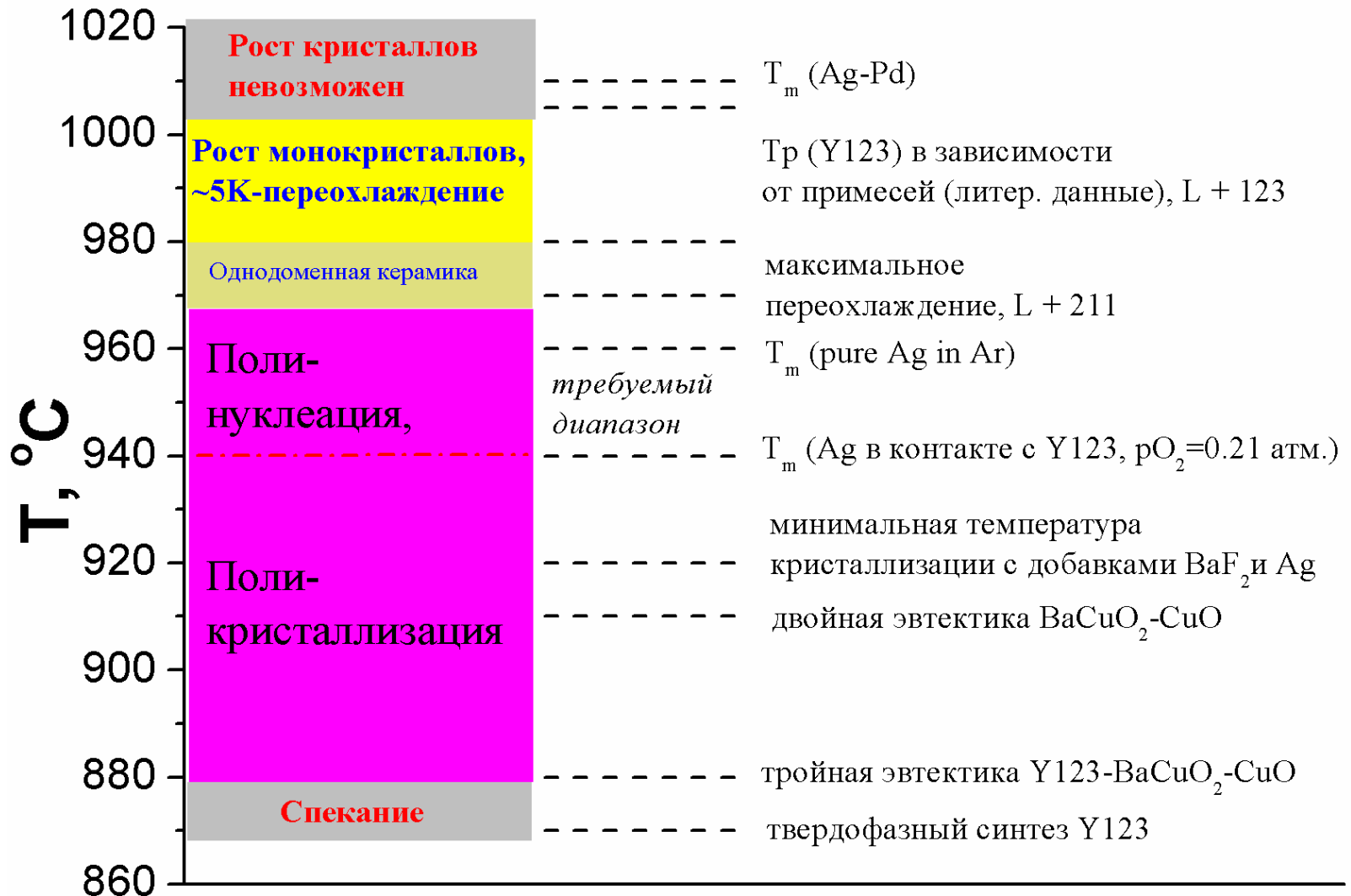
Новые методы:

- графотекстурирование
- самособирающиеся слои
- жидкостная самосборка

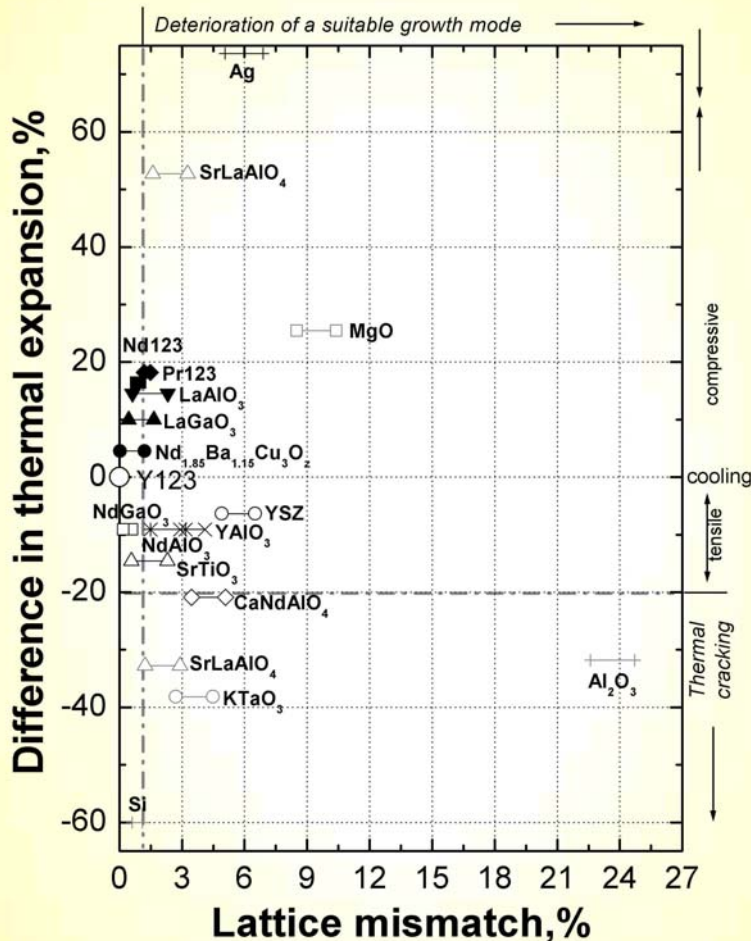
Методы текстурирования



Температурные диапазоны



Эпитаксия



материалы подложек

Лекция 6. Пленки

• Гомо-, гетероэпитаксия

• Факторы эпитаксиального роста:

- близость параметров решетки,
- близость КТР,
- химическая совместимость,
- термическая совместимость,
- отсутствие фазовых переходов...

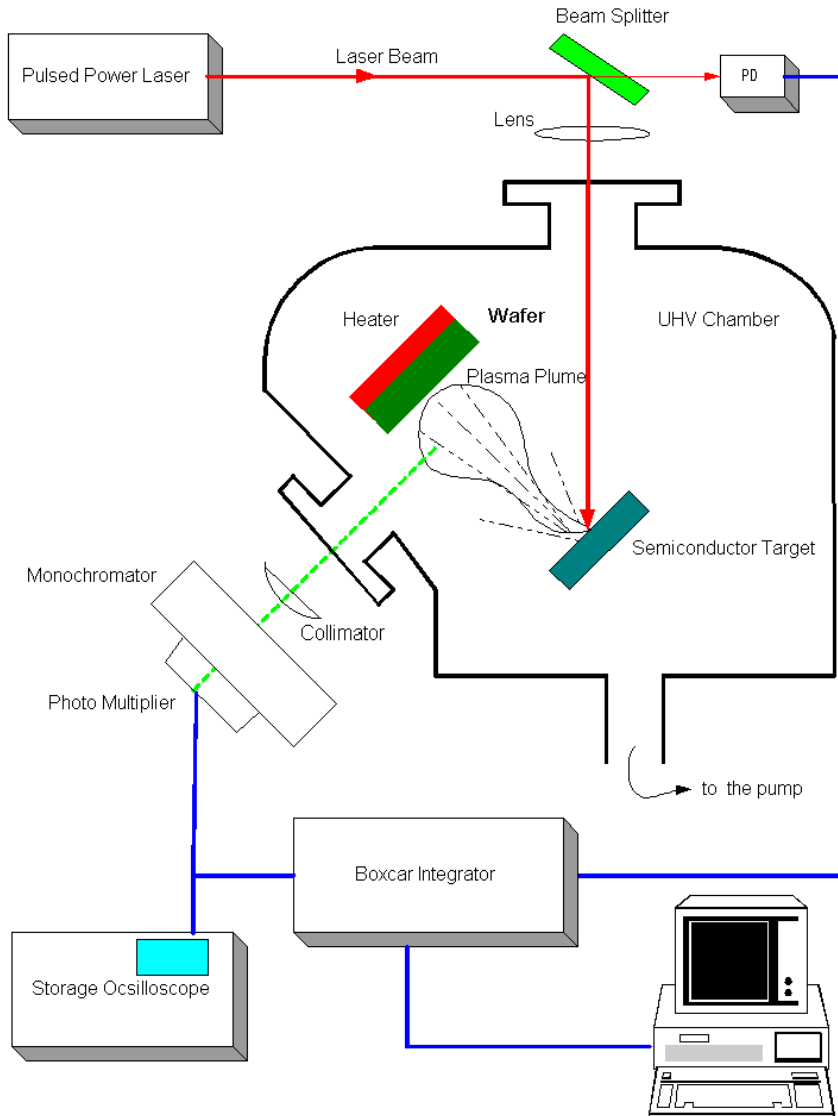
• Параметры подложки:

- {факторы эпитаксиального роста} +
- прочность, возможность обработки,
- приемлемая стоимость

(Идеальных подложек не существует...)

Насыщение «ненасыщенных» связей молекулярной/валентной/ионной природы на поверхности – «молекулярный», короткодействующий характер эпитаксии

Физические методы осаждения



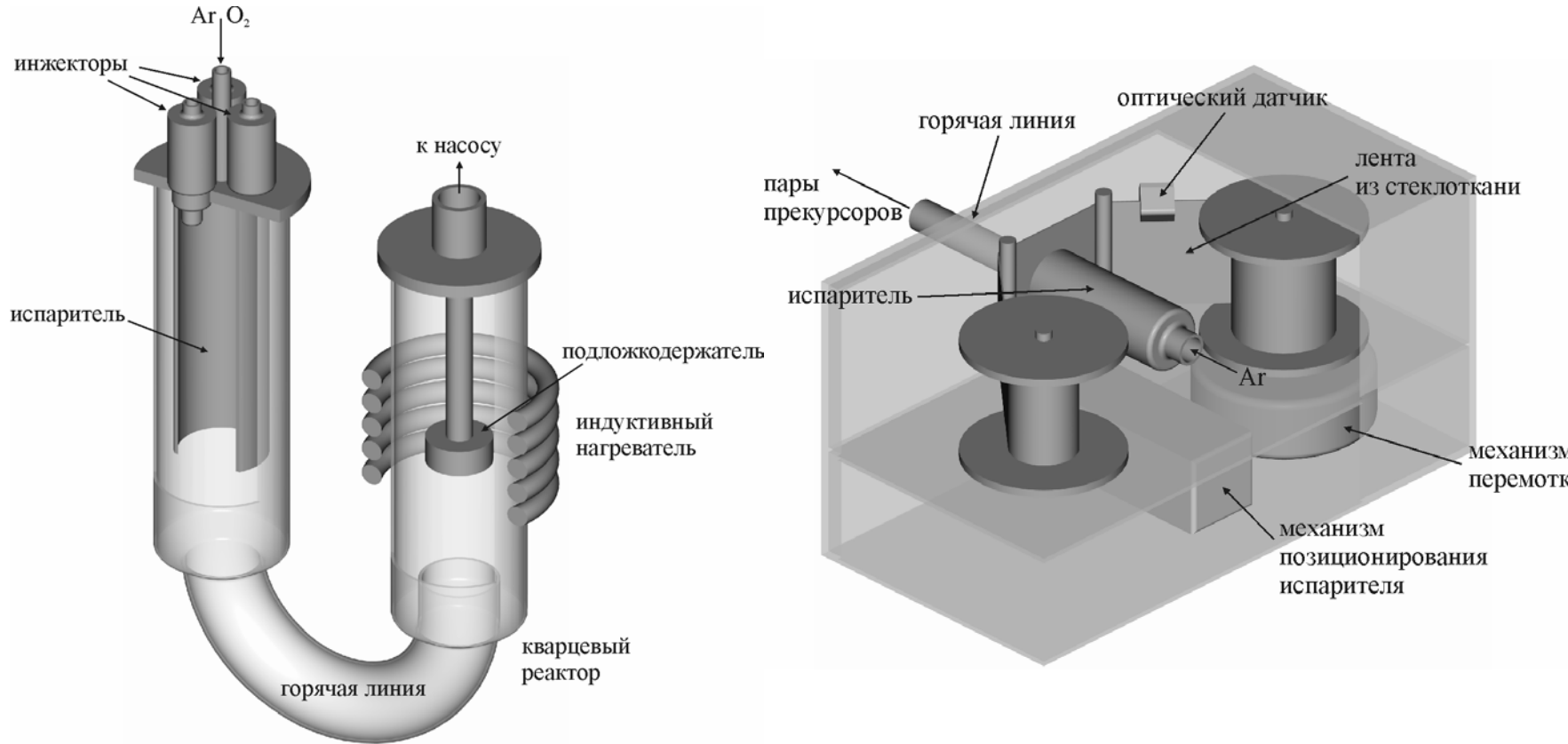
- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

Требования:

- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

*послойная сборка (гетеро)структур,
структурный дизайн*

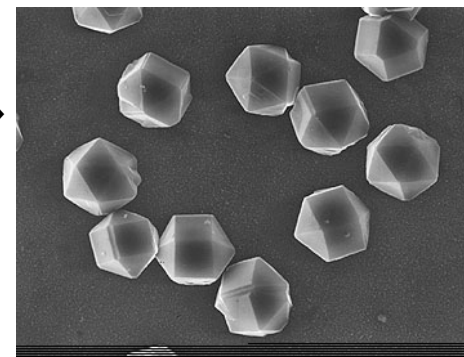
Химическое осаждение (CVD)



Синтез летучих прекурсоров - Испарение (*контроль состава пара*)
– **Транспорт** (*выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе*) – **Осаждение** (*контроль T , pO_2 , pCO_2 , скорости осаждения*)

Механизм осаждения

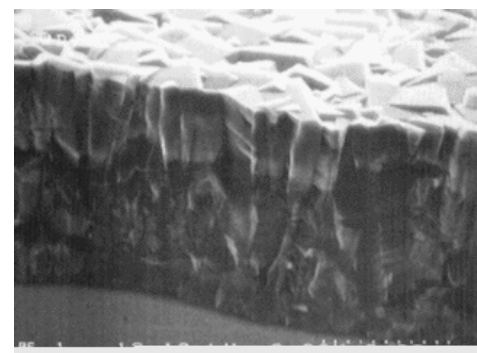
1. Активные радикалы, «строительные блоки»
2. Транспорт, мезослой
3. 3/0
4. Миграция по поверхности, рост
5. Обмен энергией



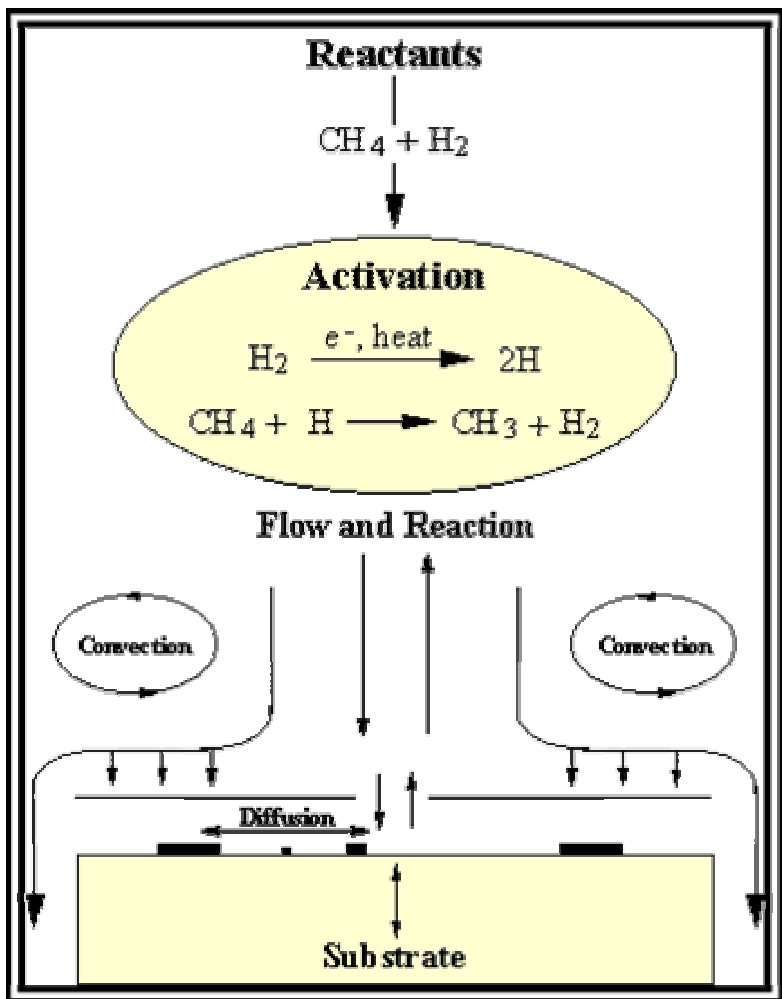
Начальные стадии,
Si-подложка



Колончатая
структура



<100> – алмазная
пленка



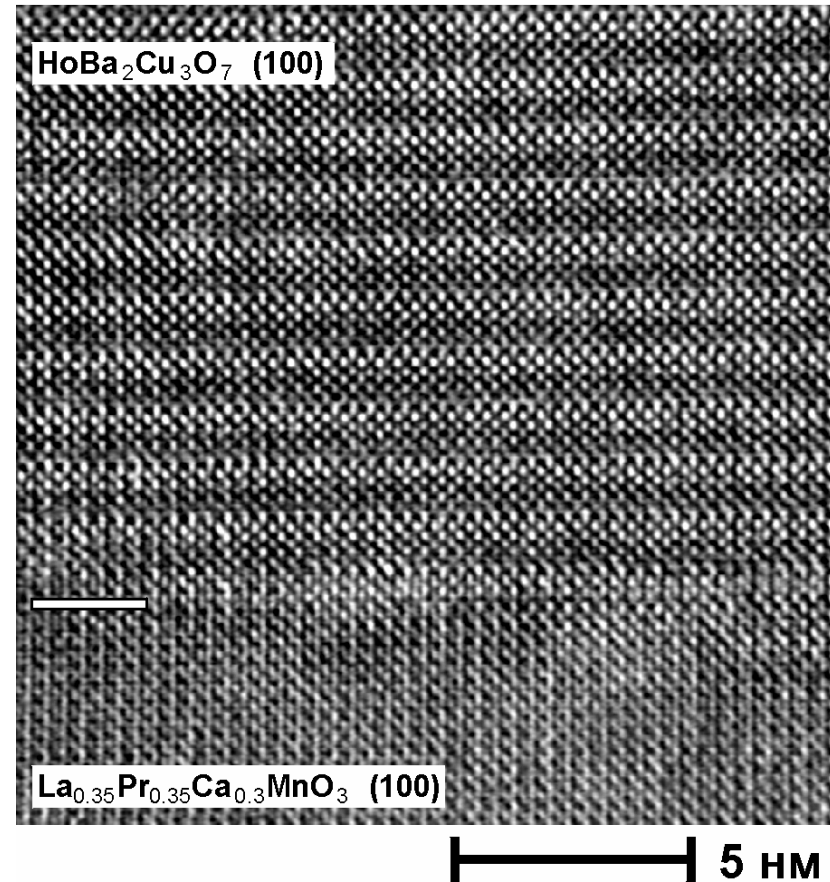
Преимущества и недостатки CVD

Преимущества:

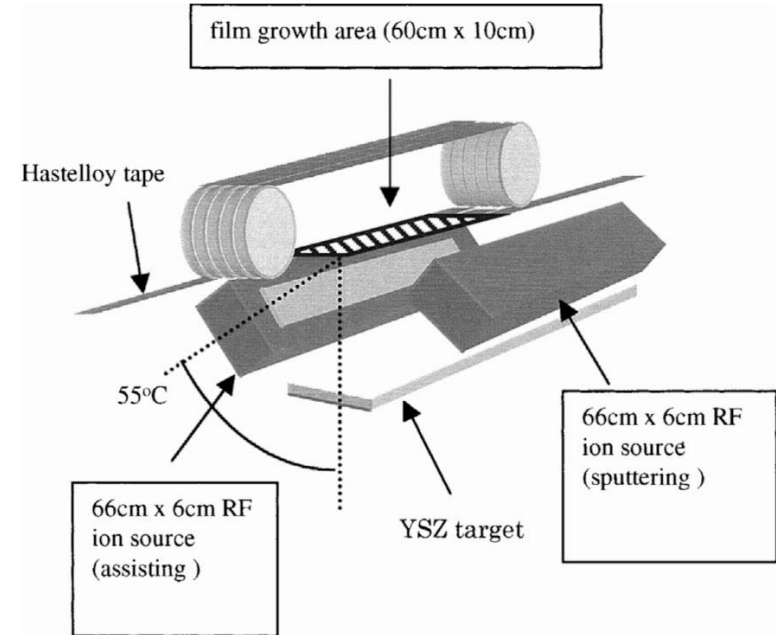
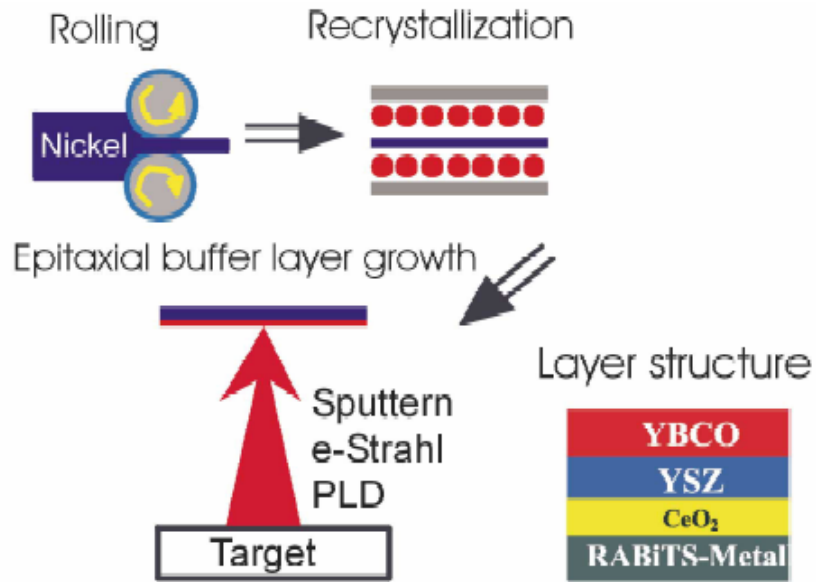
- универсальность (почти любой состав пленок),
- гибкость процесса,
- возможность нанесения одно- и двухсторонних пленок на детали сложной формы и большой площади,
- возможность достижения высоких скоростей осаждения (до нескольких миллиметров в час) при сохранении высокого качества пленки,
- переход от высоковакуумной аппаратуры к проточным установкам, простота и дешевизна оборудования.

Недостатки:

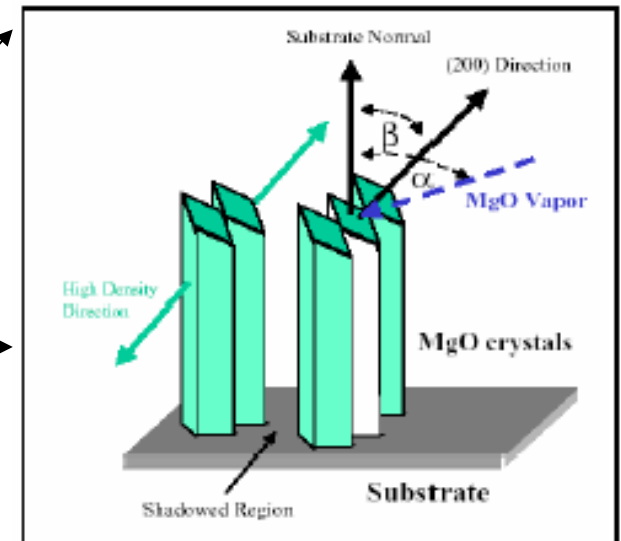
- «симбиотическая» проблема выбора подложек,
- управление катионной и анионной стехиометрией пленки (T , pO_2 , pCO_2 , ..., несколько источников, аэрозольная доставка, ленточный испаритель...),
- целенаправленный поиск веществ с высокой и воспроизводимой летучестью,
- создание оптимальной морфологии пленки.



Осаждение пленок на ленты



- *Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates (RABiTS)*
- *Ion-Beam-Assisted-Deposition*
- *Inclined-Substrate-Deposition*



Жидкофазная эпитаксия

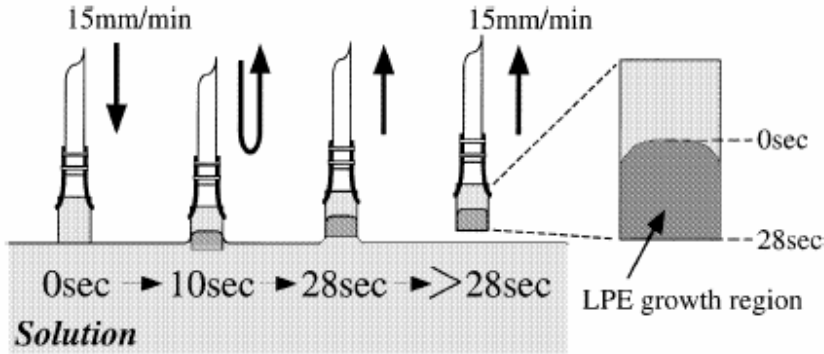
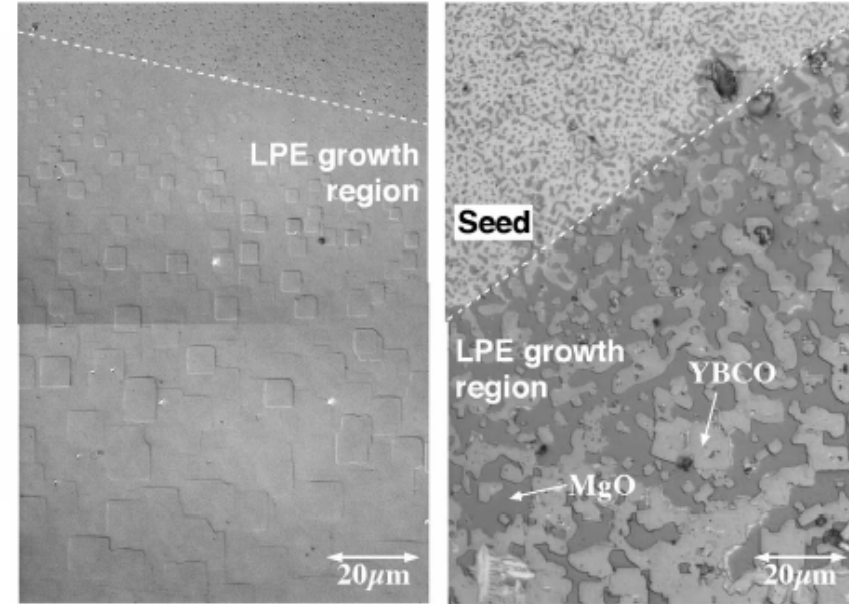


Fig. 1. Schematic illustration of vertical dipping procedure for LPE growth.



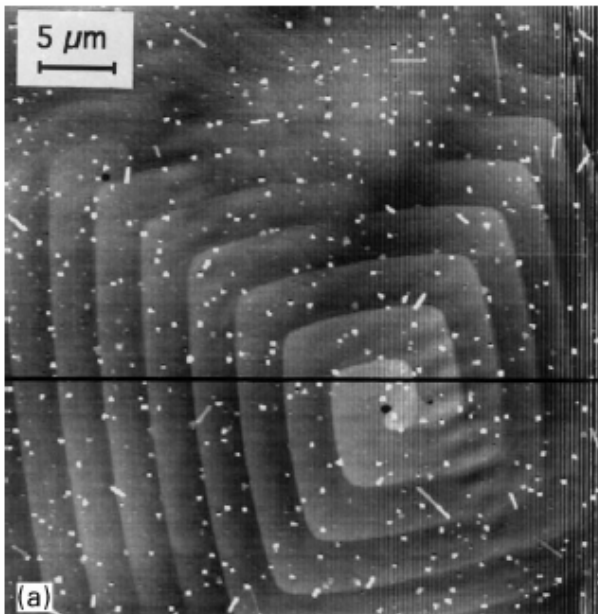
(a) Homo-epitaxial growth

(b) Hetero-epitaxial growth

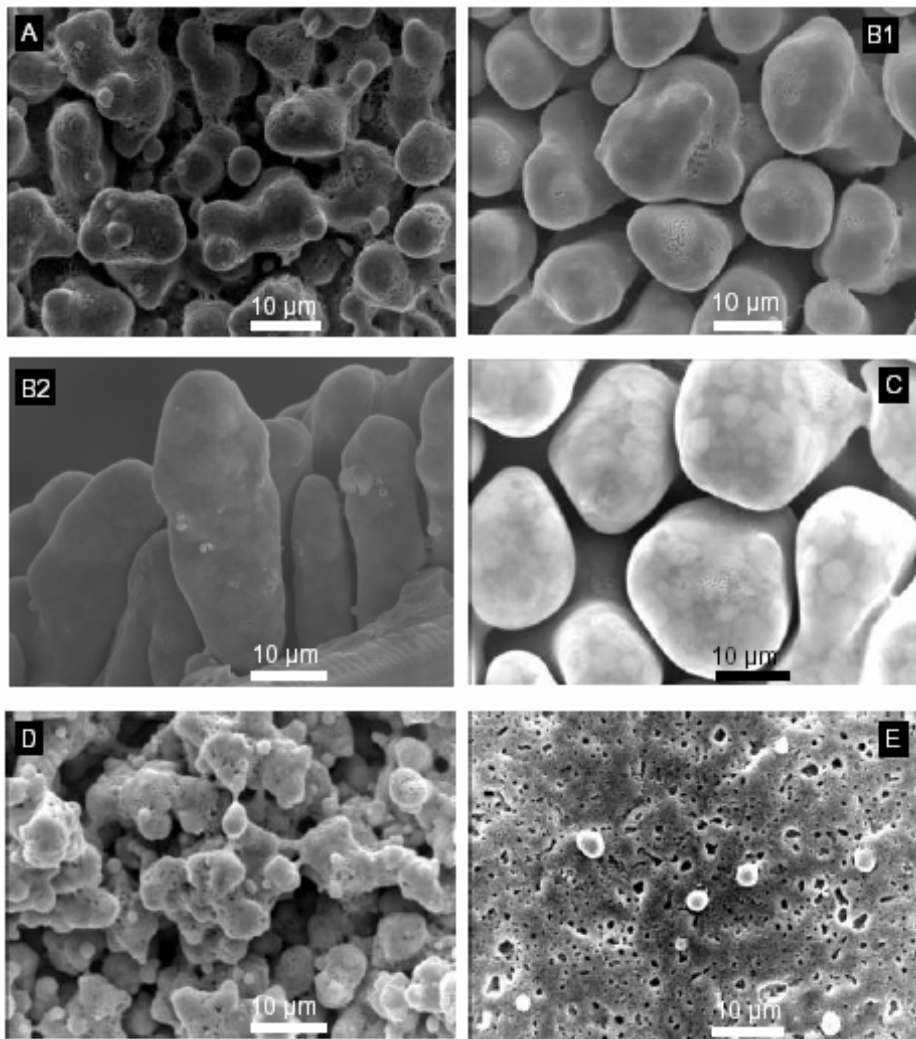
**Островковый рост +
«псевдоэпитаксия» Y123 / MgO**

Схема процесса

**Полигональная (макро)спираль
роста (...Франк-Кабрера)**



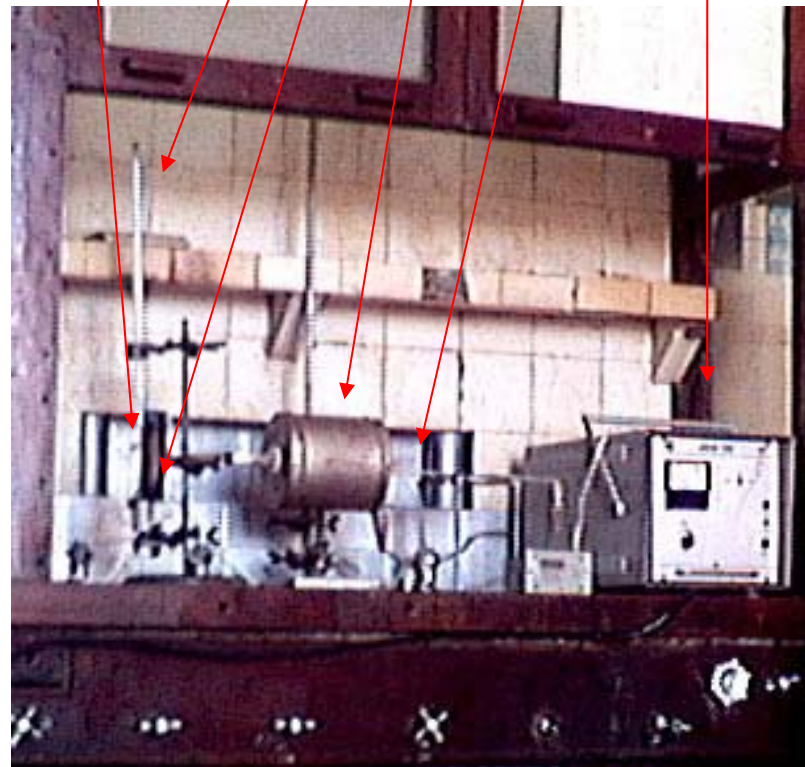
Пиролиз аэрозолей



$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ КМС-пленка
(*J. L. MacManus-Driscoll и др.*)

Лекция 6. Пленки

УЗ-ингалятор раствор «оксидный туман»
газ печь РИФ

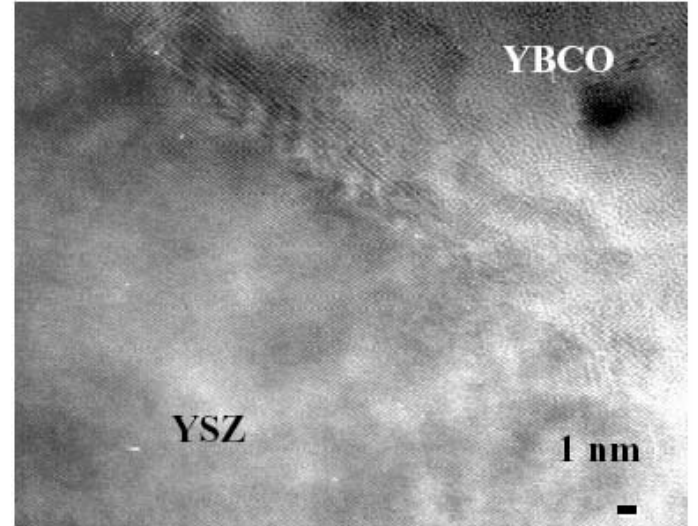
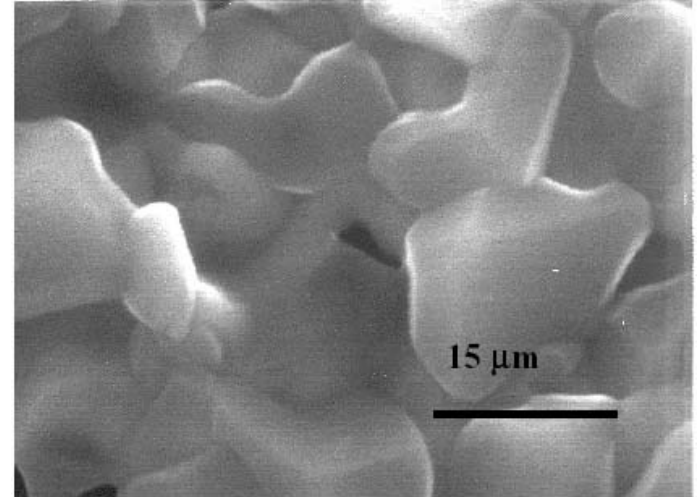


**Разложение капель <1-5мкм,
500-900°C на подложке**

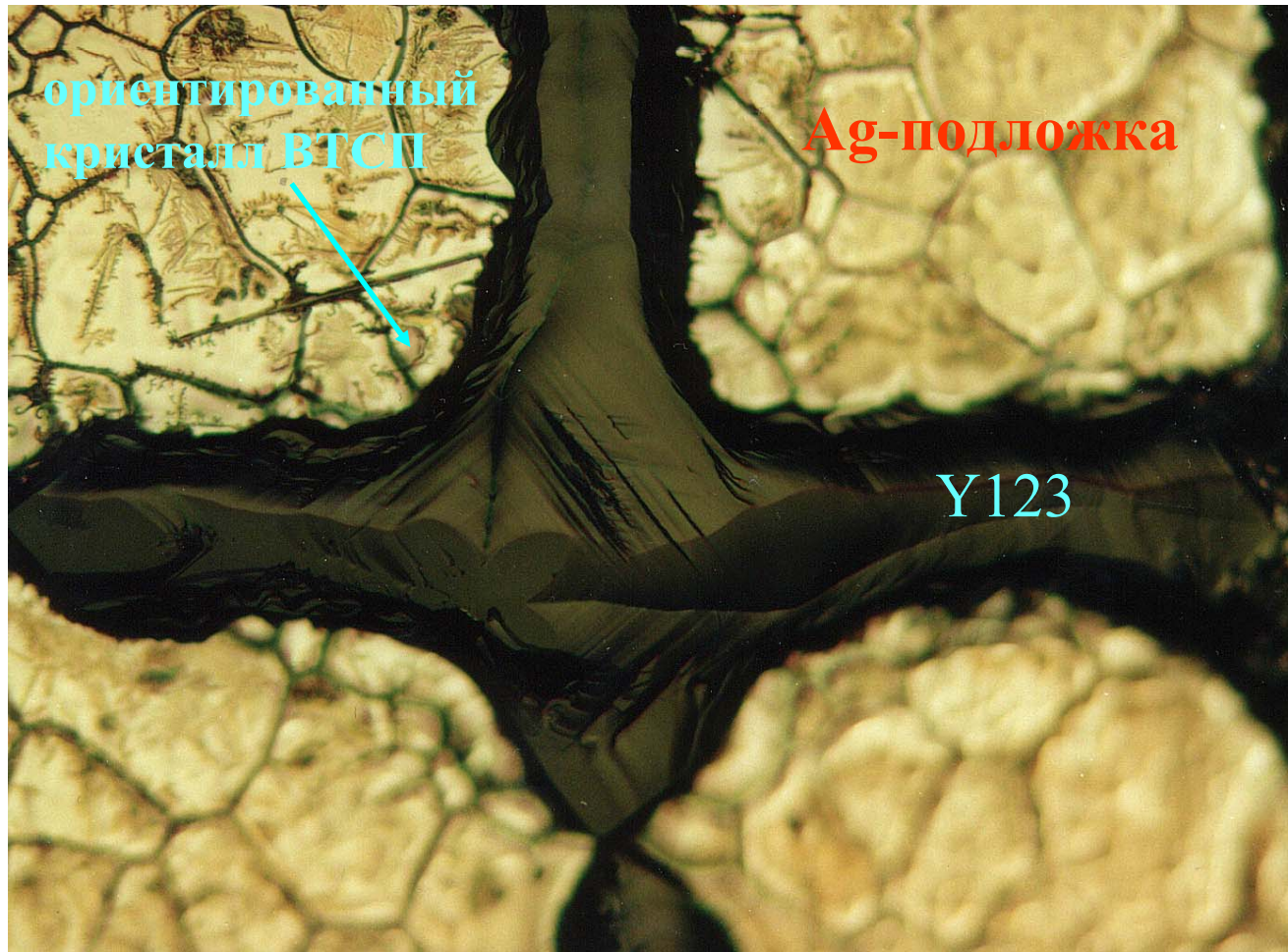
Вращающаяся подложка

- Растворы: золь – гель (BaF_2)
- Распыление/выливание на вращающуюся подложку (3000-4000 об./мин.)
- Сушка при 200-250⁰С (толщина ~0.5 мкм)
- Отжиг при 800-950⁰С
- Окисление (O_2 , 400⁰С)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ на YSZ (001)



Трафаретная печать



Суспензия
дисперсного
порошка со
связкой



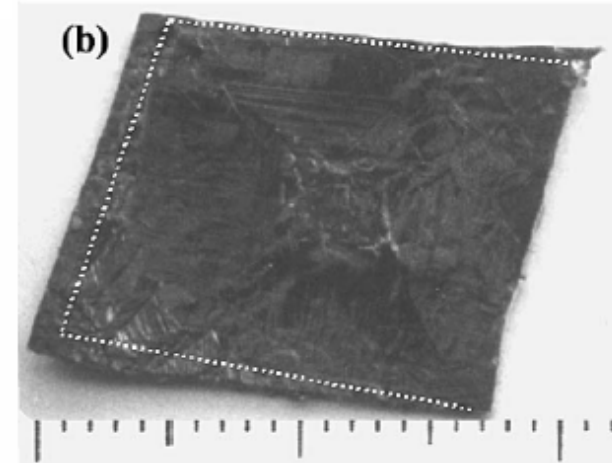
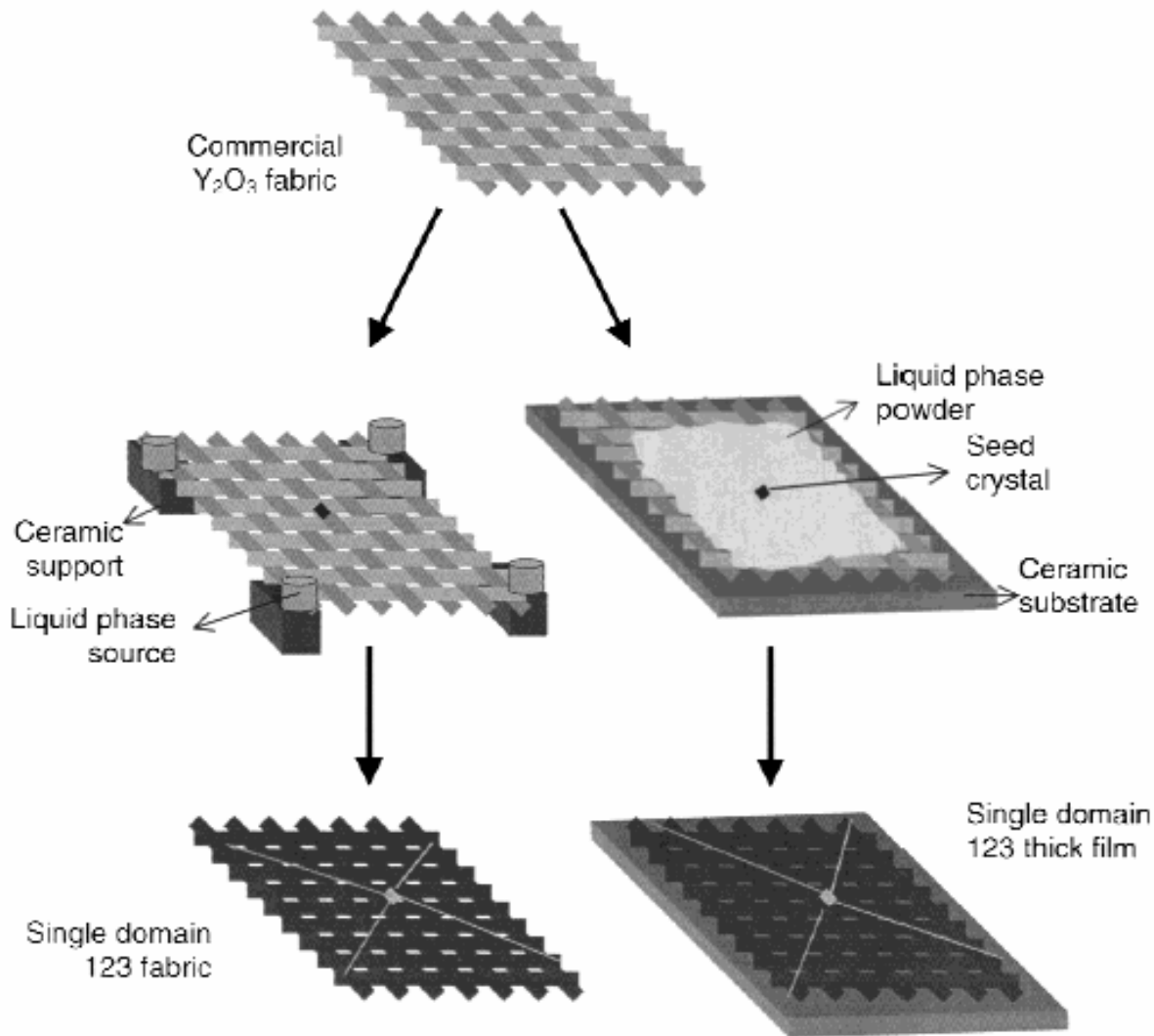
Намазывание
на подложку
через трафарет



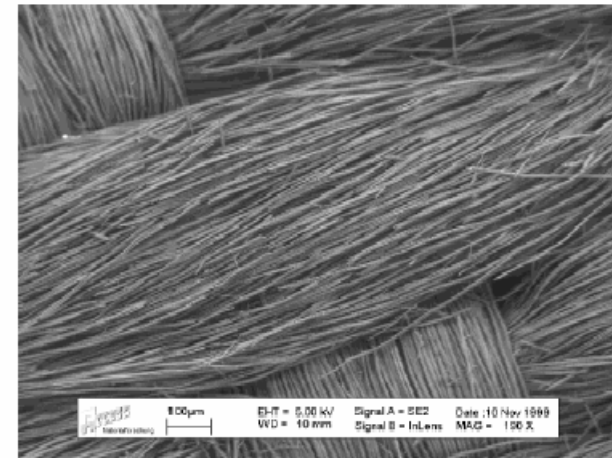
Сушка, отжиг

«Кресты» из Y_2BaCuO_5 , пропитанные расплавом
и закристаллизованные

Напыление и пропитка



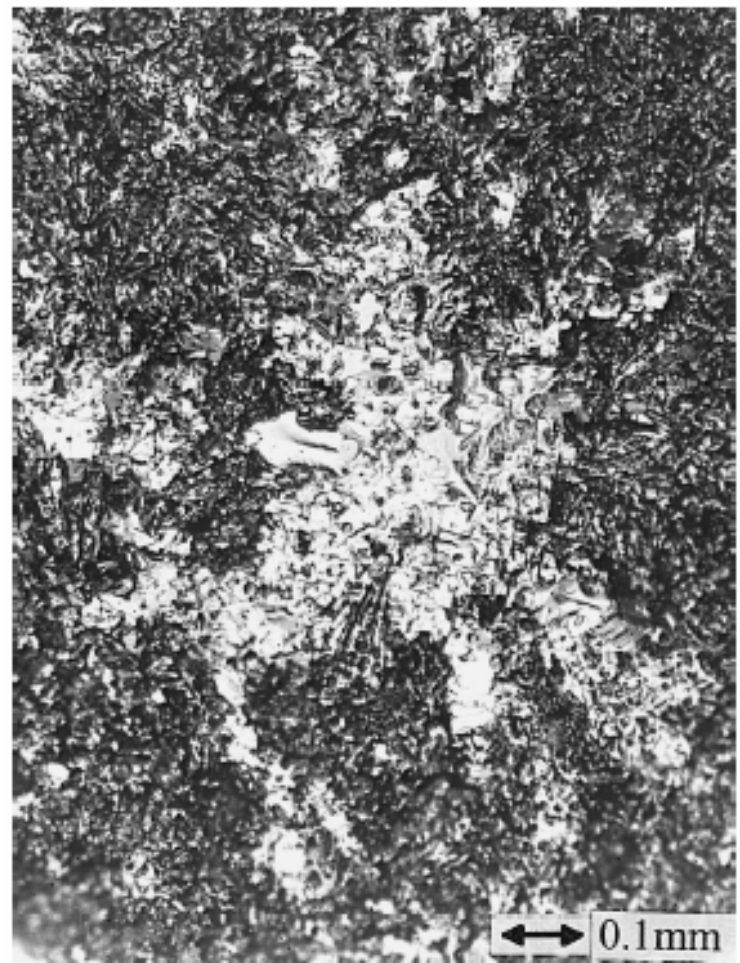
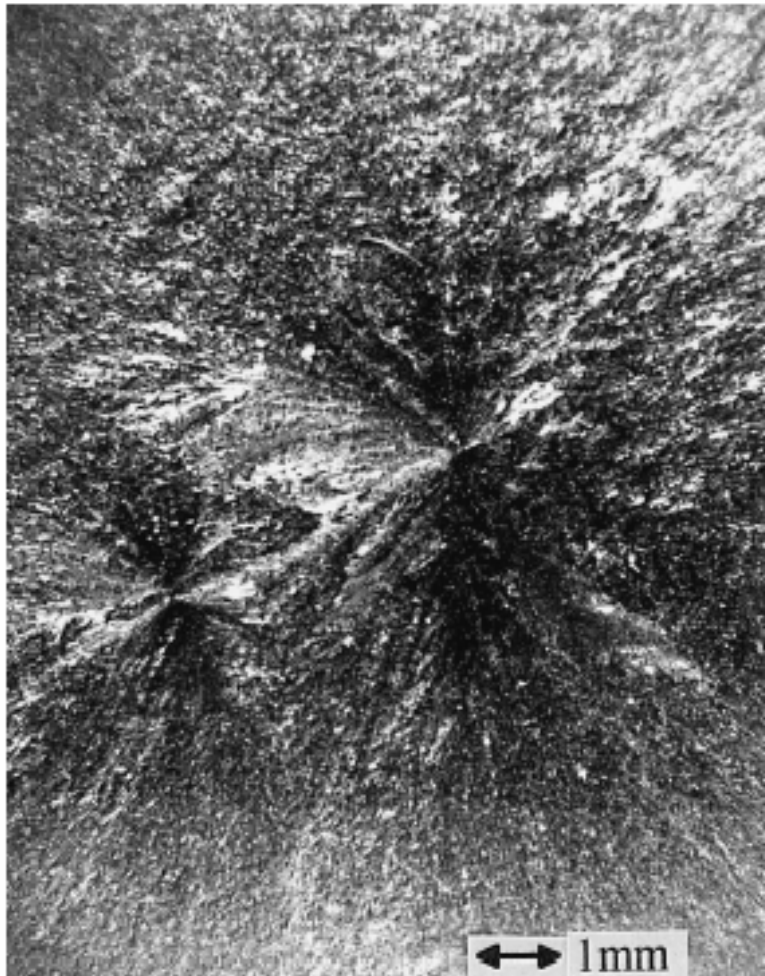
... аэрозольное напыление Y_2BaCuO_5



Структура Y_2O_3 -ткани

G.J.Schmitz, E.S.Reddy, E.A.Goodilin,
Physica C, 2002, v.378–381, pp.607. Лекция 6. Пленки

Сферолитная кристаллизация



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ на YSZ подложке (расплавная обработка, быстрое охлаждение)
Идея – быстрый рост «переплетающихся» кристаллитов

Графоэпитаксия

(идея)

- ✓ Ориентированный рост на кристаллографически соответствующем растущим кристаллам по симметрии расположения и профилю рельефе
- ✓ Рост с использованием геометрической селекции кристаллов (связанные перешейками островки)
- ✓ Перекристаллизация с использованием “термического рельефа” (особая форма лазерного луча, островки с различной теплопроводностью)
- ✓ Искусственная эпитаксия под действием периодических механических напряжений (“шахматная доска”)
- ✓ Sentaxy (selective nucleation based epitaxy)

- + *оптимально работает для тонких пленок*
- + *универсальный метод, не требует эпитаксии*
- + *имеет много гибких модификаций*
- + *может ориентировать до 100% растущих кристаллитов*
- + *применим для получения сплошных слоев*

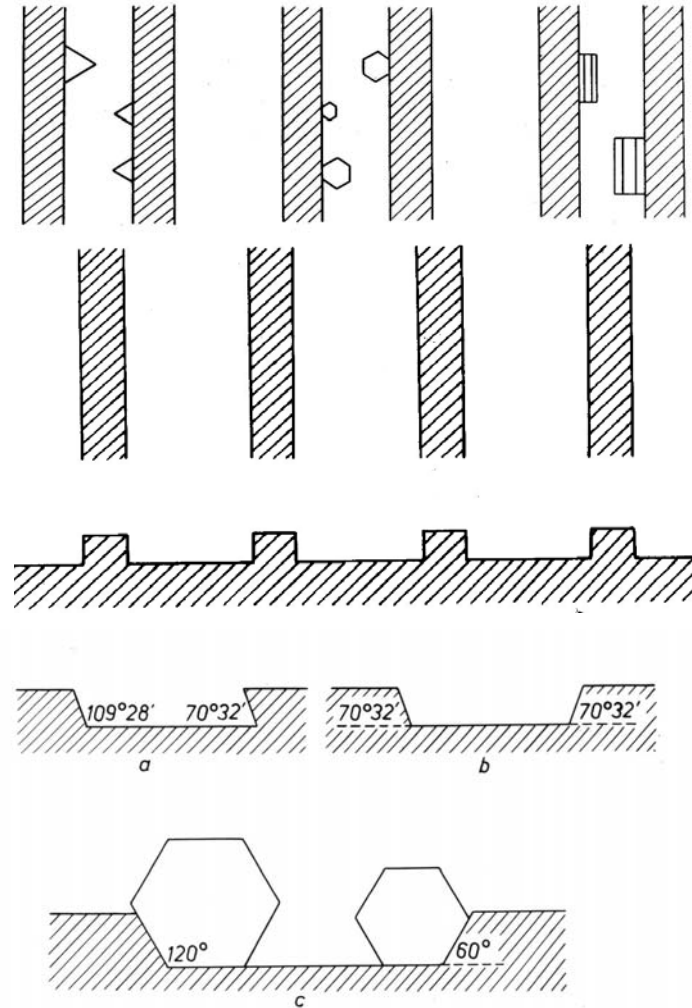


Fig. 9. Profiles of a substrate with microrelief having various slopes of sidewalls, and positions of so crystallites.

Графоэпитаксия (примеры)

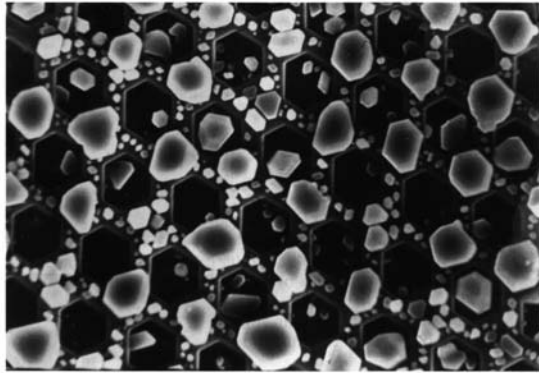


Fig. 30. An island film of ZnS crystallites on amorphous SiO_2 -Si (111) substrate with di-trigonal depressions. SEM micrograph. Centre-to-centre distances of the depressions are $10\text{ }\mu\text{m}$. After [62].

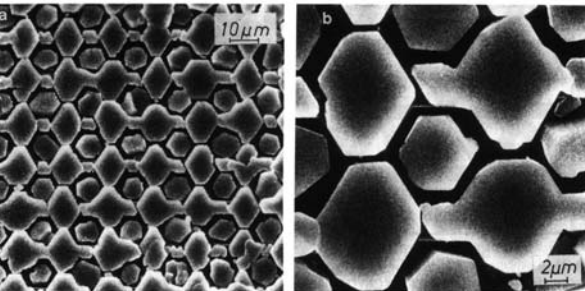


Fig. 31. Quasi-continuous films of ZnS on a patterned amorphous substrate. SEM micrographs at different magnifications. After [23, 62].

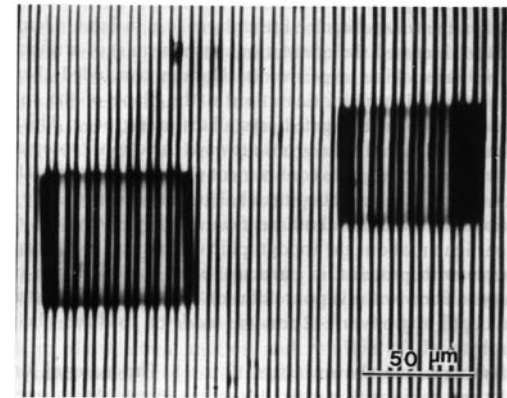
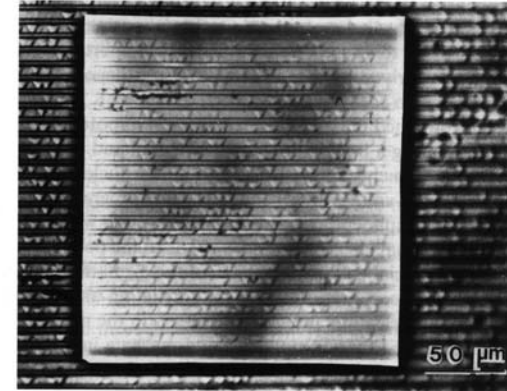
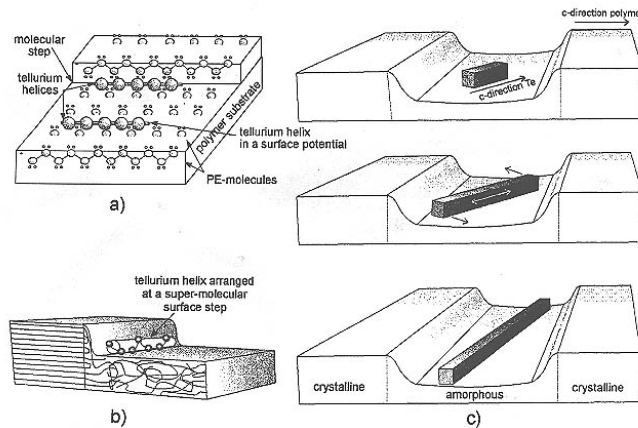


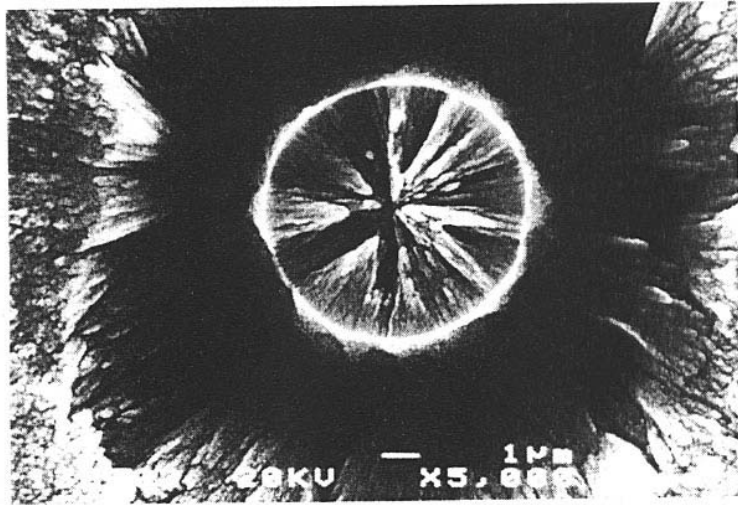
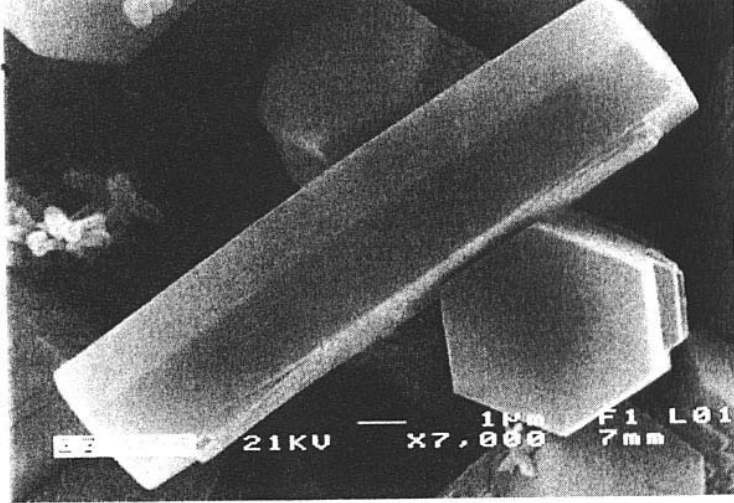
Fig. 32. Two examples of deposition of catalase crystals on oxidized silicon with a striated pattern. After [23, 62].

Полупроводники/люминофоры

Полимеры/Те и пр.

Ферменты

«Биомиметические» гибриды



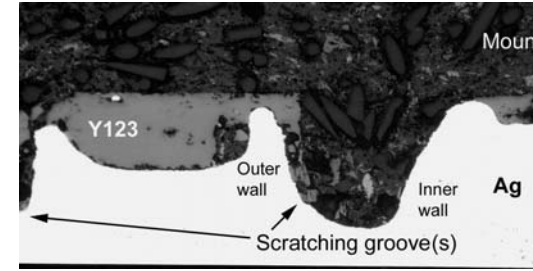
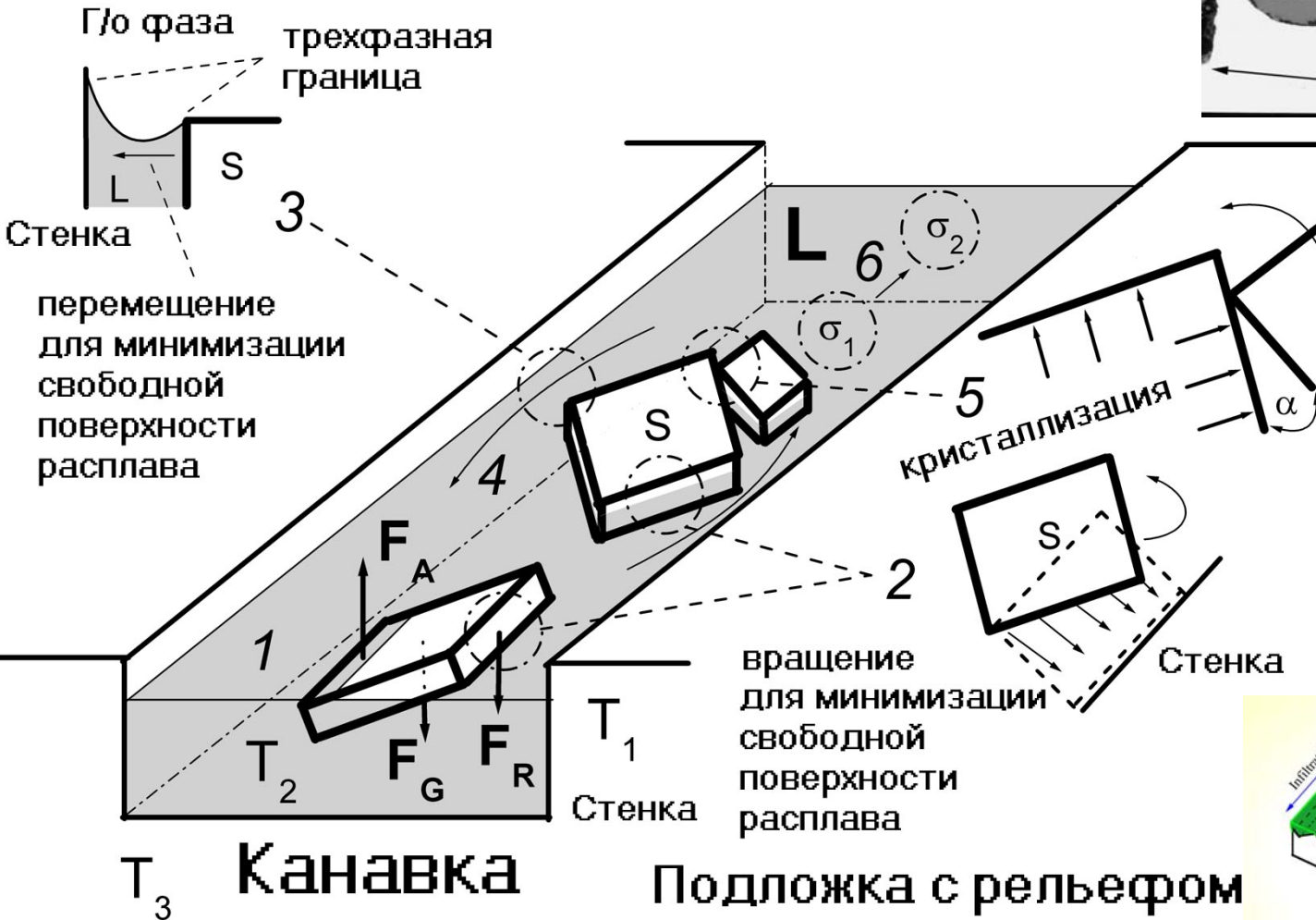
SEM images: Hexagonal prismatic seed (top) and fracture area of a seed (bottom) nearly perpendicular to the seed axis

Основной принцип биомиметического роста неорганических структур и пленок включает в себя кооперативные взаимодействия между органическими и неорганическими компонентами гибрида. Сложные системы подразумевают контроль процессов самоорганизации, самоподобия, иерархического окружения, выбор формы роста и перенос информации с микроскопического на макроскопический уровень.

✓ Рост кристаллитов кальцита на желатиновых пленках

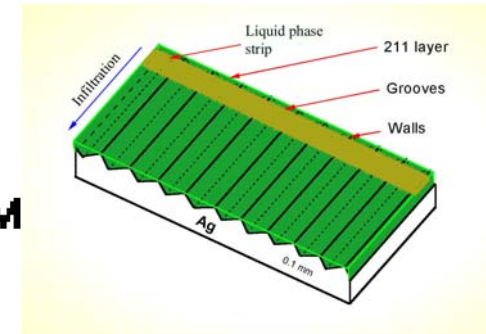
Eur.J.Inorg.Chem., 1999, 1643-1653

Графотекстурирование (идея)

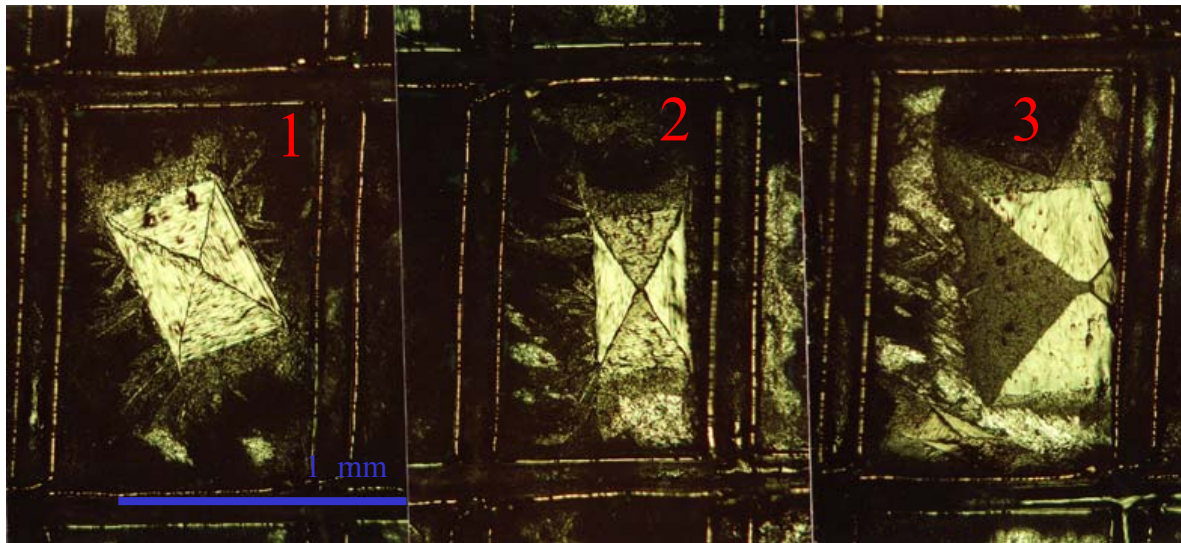


Основные факторы:

размер, форма крист.,
место з/о, мениск,
плотность ансамбля,
кристаллизационное
давление,
подвижность (ж.ф.),



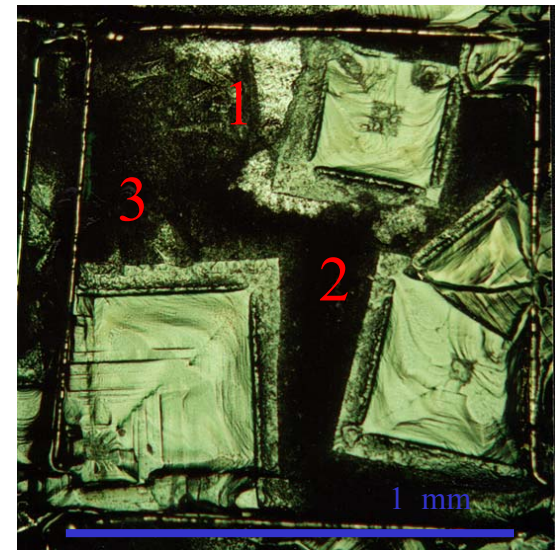
Графотекстурирование (зародышеобразование и рельеф)



В ячейке,
разориентация

Близко
к стенке

На стенке,
ориентация

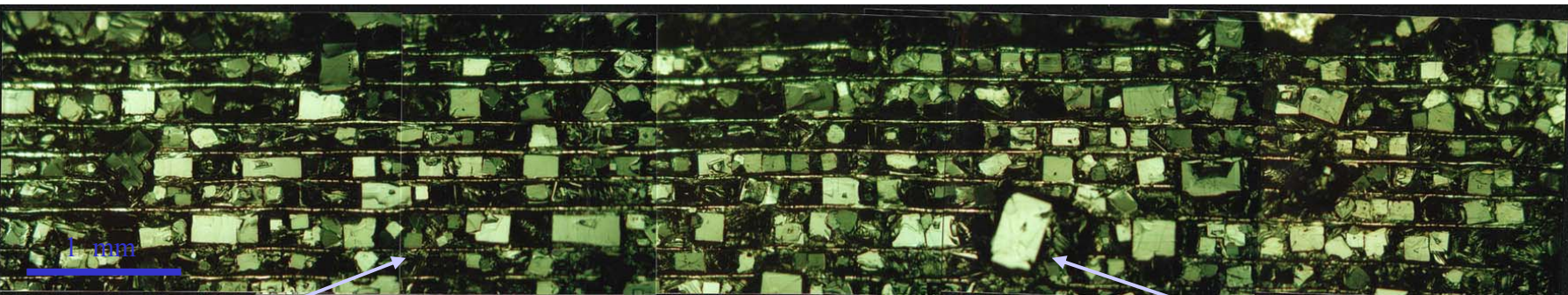


Две
перпендикулярные
стенки

✓ Расположение / рост кристаллов около элементов рельефа

Графотекстурирование

(пластинчатые кристаллиты ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$)

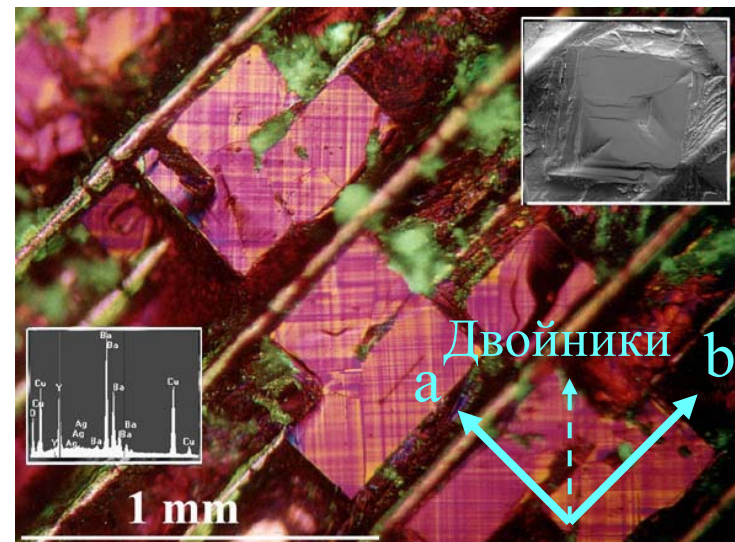


Параллельные
внутренние стенки
канавок

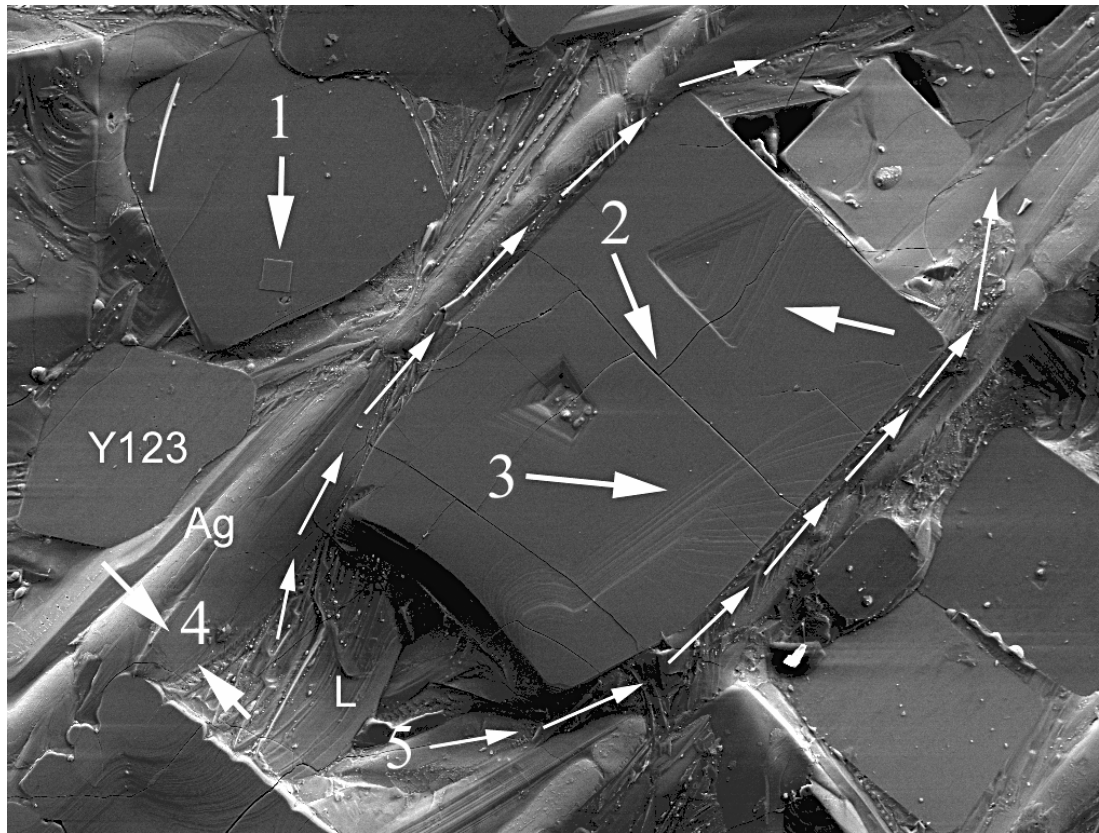
75% из 220 кристаллов
полностью ориентированы
на площади 8-9 мм²

Разориентированный
кристалл на поверхности
пленки

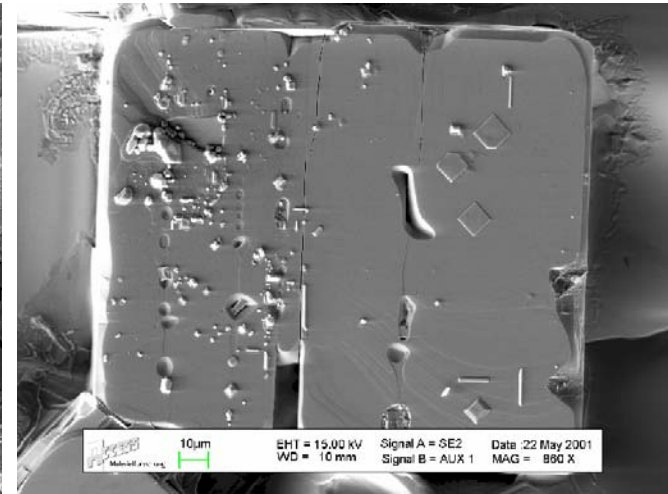
- ✓ Соответствующий по симметрии рельеф (*ось второго порядка, пластинки*),
- ✓ Соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (*около 100 мкм*),
- ✓ Геометрические ограничения роста (*две параллельные стенки*),
- ✓ Контроль зародышеобразования (*вблизи элементов рельефа*)



Графотекстурирование (микроструктурные особенности)



1 - BaCuO_2 , 2 - трещины, 3 – послойный рост,
4 - мениск, “Y123” – разориентированные
Кристаллиты в более широкой канавке



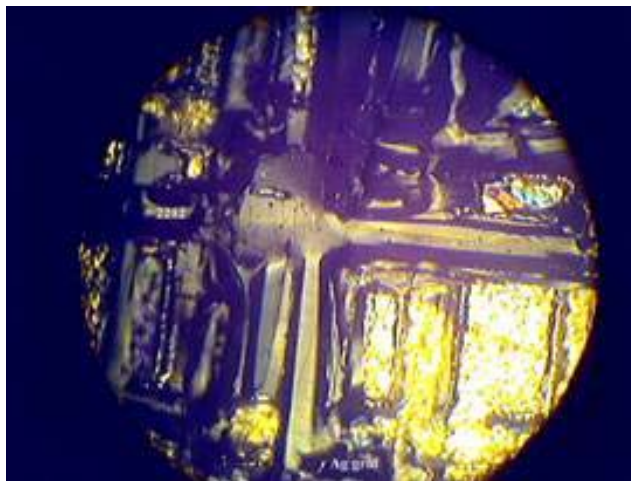
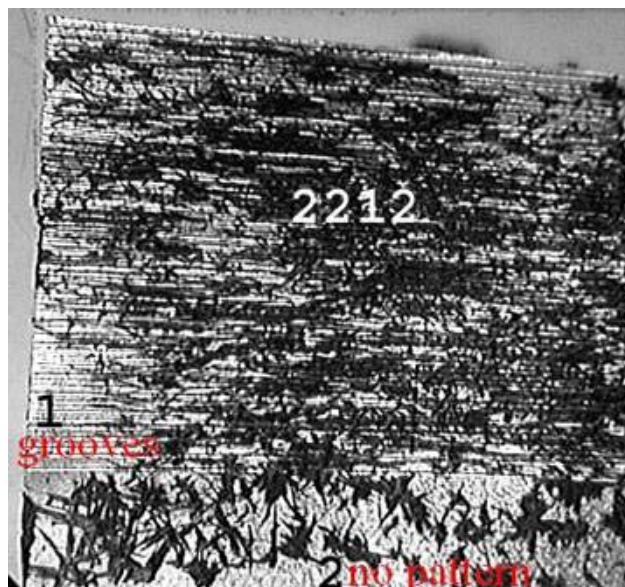
Пленка расплава

Поток расплава

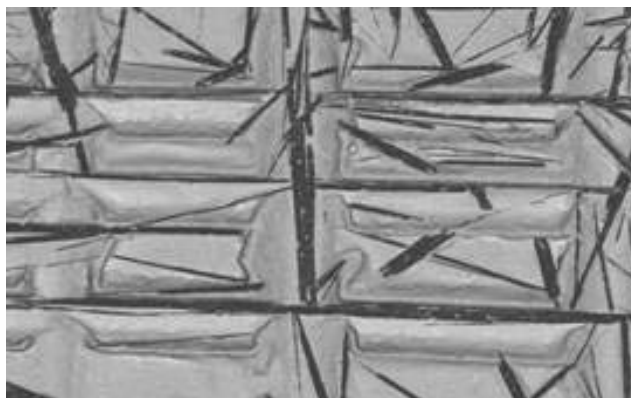
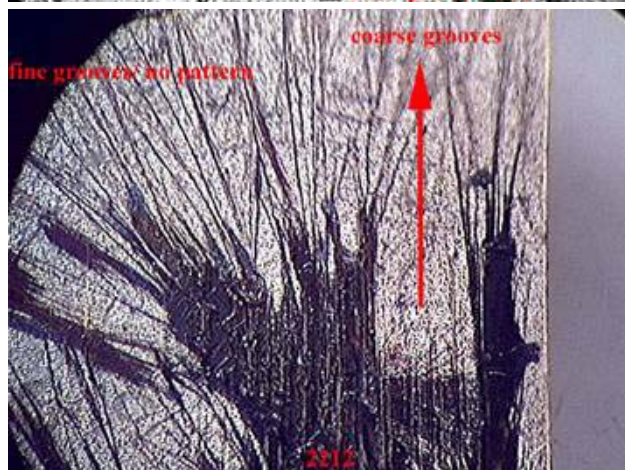
✓ Перераспределение
расплава

Графотекстурирование

(морфология, игольчатые кристаллы ВТСП Bi2212)



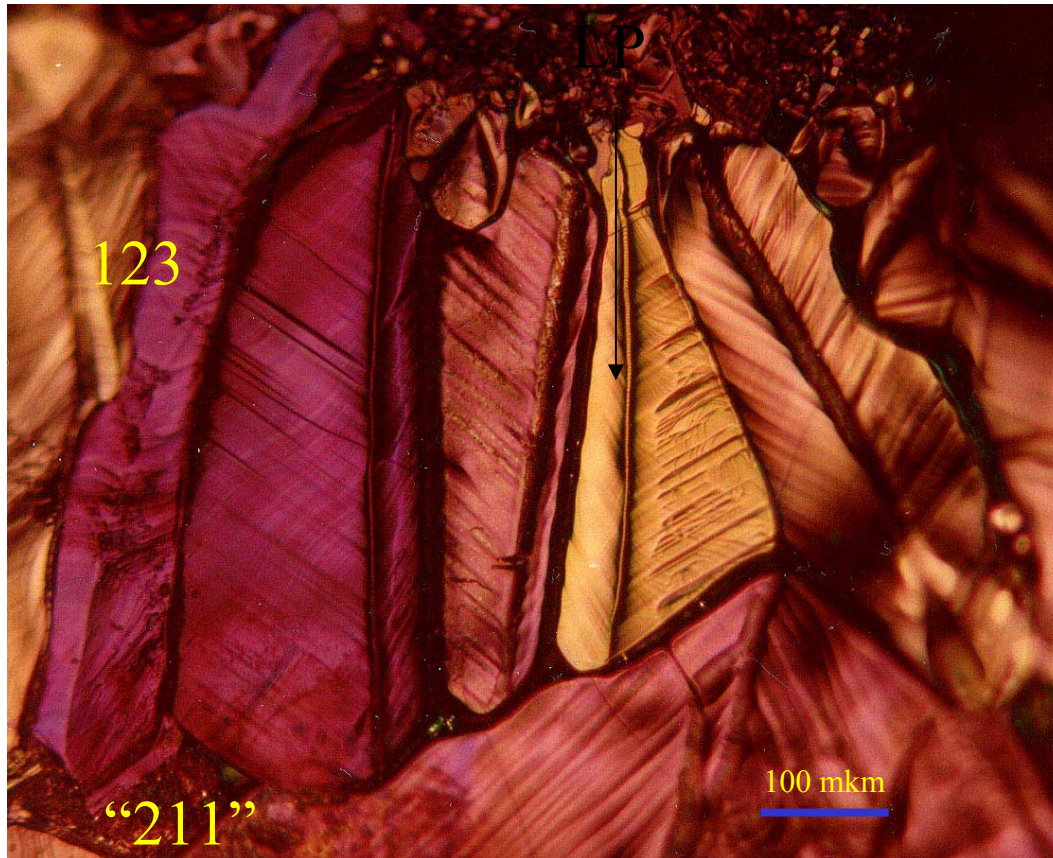
2212 в канавках
ОМ, 100^x



АЕС в канавках
РЭМ, 100^x

$\text{АЕС} + \text{CF} + \text{melt} = \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,
Ag, 920-880 °C, охлаждение ~1-3 °C/ч, воздух

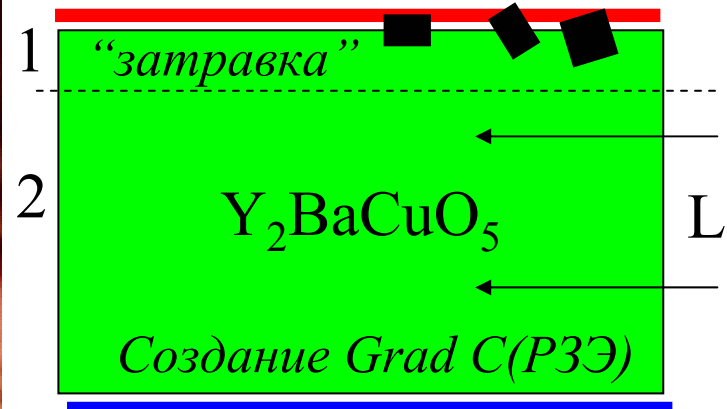
Концентрационный градиент



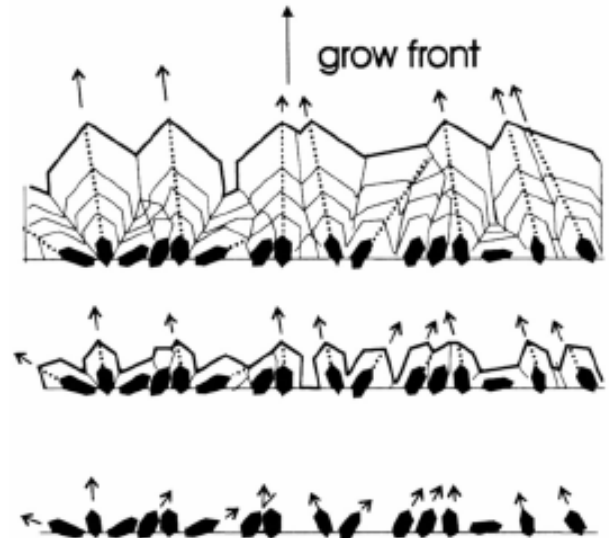
- 1 – выбор направления, селекция зерен
2 – направленный рост вдоль $\langle 113 \rangle$,
 $\text{Grad } C(\text{PЗЭ}) \sim \text{Grad } T_p(\text{тв.р-ра}) \sim \text{Grad } (T)$

Idea: G.J.Schmitz, ACCESS e.V.

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, $T_p \sim 1085^\circ\text{C}$



Yb123 , $T_p \sim 950^\circ\text{C}$



«Фильтры» ориентации роста зерен

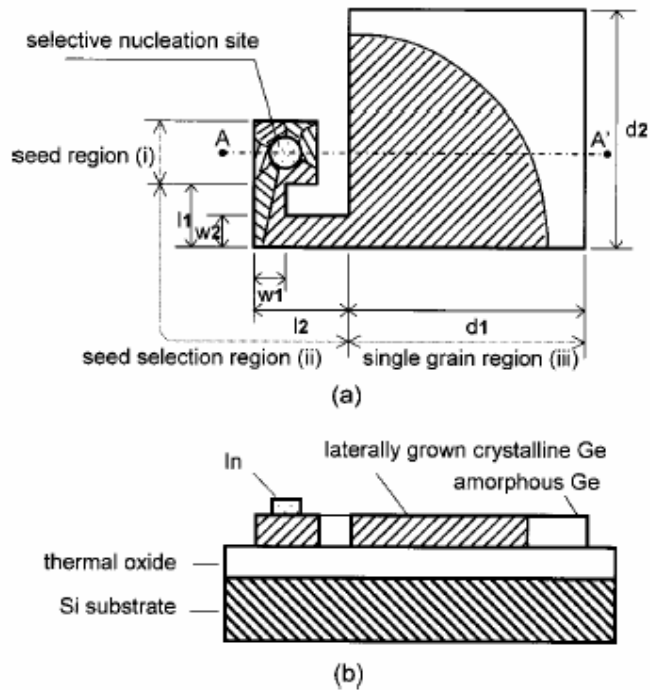


FIG. 1. In (a), plan view schematic of the pattern employed for grain boundary filtration. In (b), cross-sectional view of A-A'.

Appl. Phys. Lett., Vol. 77, No. 26, 25 December 2000

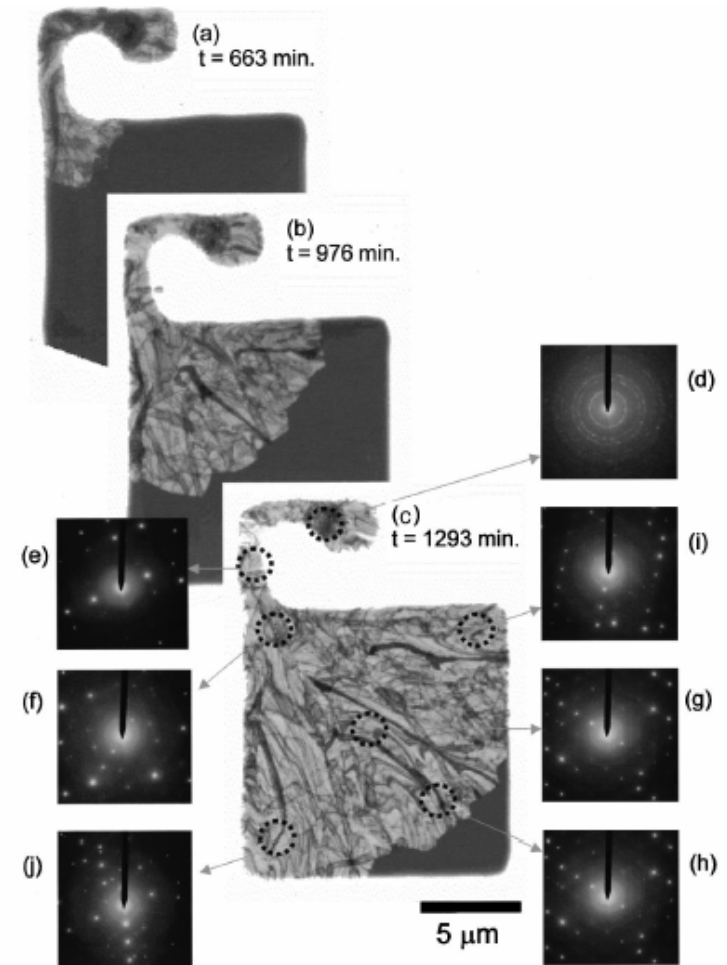
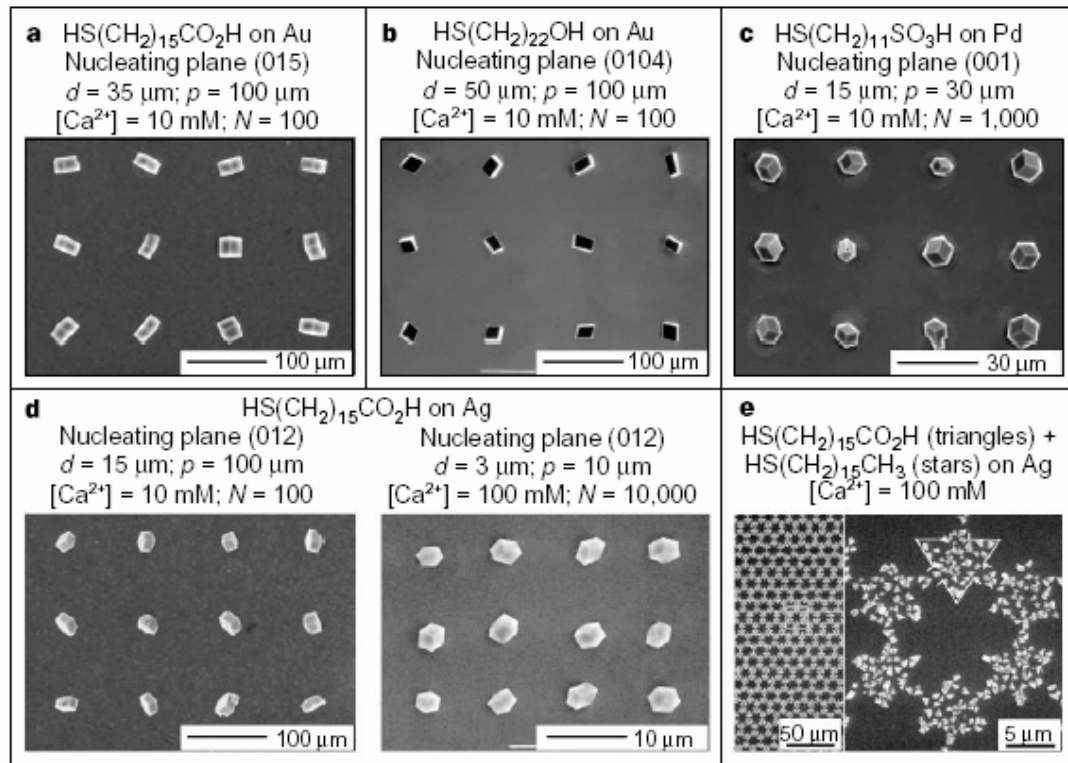
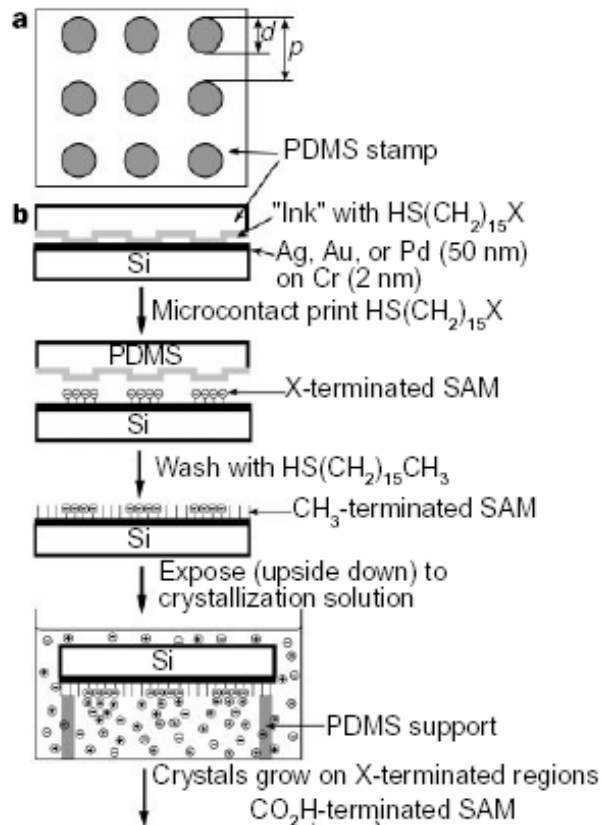


FIG. 3. Plan view transmission electron micrographs and selected area diffracted patterns for partially crystallized films after each 400 °C anneal.

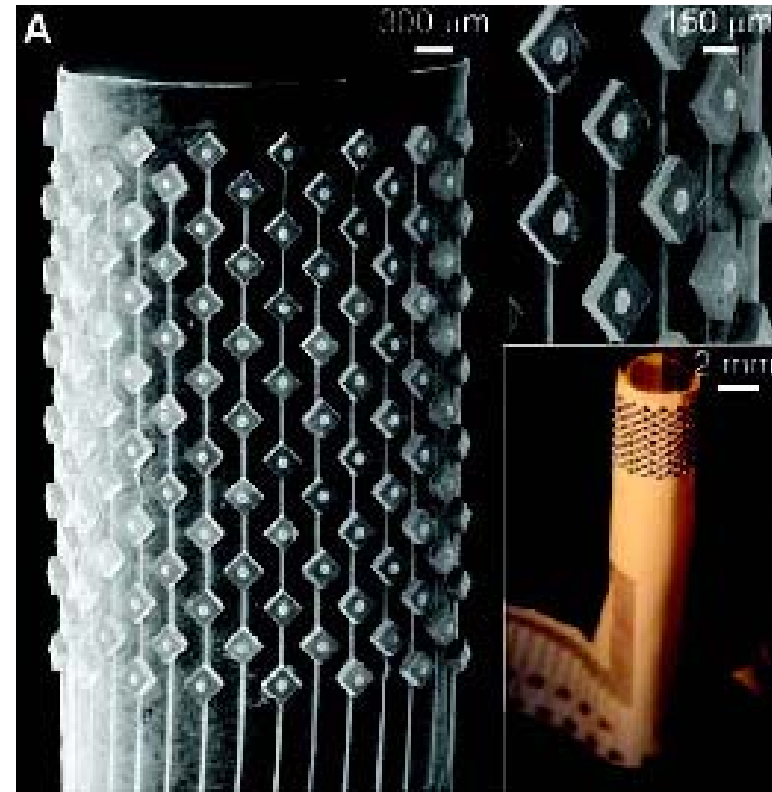
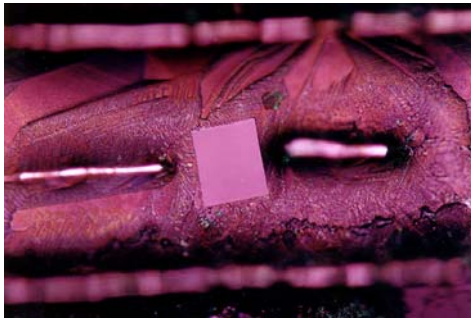
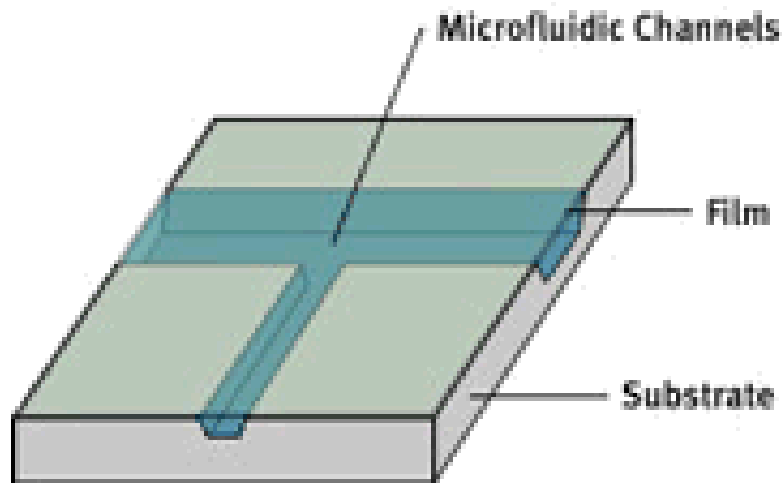
Самособирающиеся слои



NATURE | VOL 398 | 8 APRIL 1999 | www.nature.com

«Двумерный квазикристалл» из упорядоченных органических молекул, иммобилизованных одной из функциональных групп (тиолы, сульфаты, гидроксиды, амины и пр.) на подложке – Изменение свойств поверхности - Контроль ориентации осаждающихся кристаллитов неорганических солей

Жидкостная самосборка (Fluidic Self-Assembling)



SCIENCE VOL 296 12 APRIL 2002

- анизотропное смачивание
- движение и «подстройка» блоков

Цилиндрический дисплей

Дефекты пленок

- химическое загрязнение материалом подложки
- загрязнение веществом газовой атмосферы (CO_2 , CVD)
- включения посторонних фаз
- дислокации, напряжения
- границы зерен, разориентация
- двойниковые дефекты
- структуры срастания

Устройства

- Магнитные и электрические сенсоры, SQUID, магнитные томографы (*ВТСИП*), антенны, болометры
- Магнитная запись и считывание (*ферриты, КМС*)
- Элементы памяти (*ферроэлектрики, сегнетоэлектрики*)
- Интегрированные микросхемы (*полупроводники*)
- Диэлектрические покрытия
- Буферные слои
- Оптические покрытия (волноводы, голография, фильтры, просветление оптики, преобразователи солнечной энергии)
- «Микромашины»

Контрольные вопросы

1. Какие существуют «классические» и «перспективные» методы получения пленок?
2. В чем преимущества и недостатки «физических» и «химических» методов осаждения?
3. Какие явления происходят на границе «пленка-подложка» при и после ее осаждения?
4. Могут ли дефекты пленки играть положительную роль (для улучшения функциональных свойств) и в каких случаях?
5. Какие существуют методы текстурирования тонких и толстых пленок?
6. Какие требования предъявляются к подложкам при эпитаксиальном осаждении пленок и почему?
7. Где могут использоваться алмазные, ВТСП и КМС пленки?
8. В чем преимущества жидкофазной эпитаксии перед физическими методами осаждения пленок?
9. Какие существуют механизмы графоэпитаксии?
10. Что такое «самособирающиеся слои» и каковы перспективы их использования?

Литература

1. ЖВХО, **34**, 436-536 (1989)
2. Handbook of crystal growth, ed.D.T.J.Hurle (North-Holland, Amsterdam)
3. B.J.Batlogg, R.Buhrman, J.R.Clem, D.Gubser, D.Larbalestier, *J. of Superconductivity*, **10**, 583 (1997)
4. О.Ю.Горбенко, В.Н.Фуфлыгин, А.Р.Кауль.
Сверхпроводимость: исследования и разработки, **5-6**, 38 (1995)
5. H.J.Scheel. *MRS Bulletin*, 26 (Sept. 1994)
6. C.Klemenz, H.J.Scheel. *J.Cryst.Growth*, **129**, 421 (1993)
7. O.Yu.Gorbenko, V.N.Fufligin, Yu.Yu.Erokhin, I.E.Graboy, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, G.Wahl, L.Klippe
J. Mater. Chem., **4**, 1585 (1994)